Introduction

La thermochimie est l'application des principes de la thermodynamique classique aux réactions chimiques.

1) Etude de l'échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur (premier principe)

2) Prévision des réactions chimiques (deuxième principe).

Echange de W: énergie mécanique = travail effectué

Echange de Q: énergie calorifique = chaleur échangée

Un gaz parfait est un gaz qui obéît à la relation **PV = nRT** avec P: pression du gaz, T: la température, V: volume occupé par le gaz, n: le nombre de moles de gaz R: Cte des gaz parfaits.

1 cal = 4,18 J

$R = 8.31$ J/K mole= 2 cal K^{-1} $mole^{-1}$

Pour calculer ΔU, on considère d'abord une transformation infiniment petite:

$dU = \delta Q + \delta W$

δW: travail élémentaire: $\delta W = -PdV$

$\delta Q_v = C_v\, dT$ à volume cte, Cv: capacité calorifique à V cte.

$\delta Q_p = C_p\, dT$ à pression cte, C_p: capacité calorifique à P cte.

Cas particulier: Etat initial = Etat final $\Rightarrow \Delta U = U_f - U_i = 0 \Rightarrow W + Q = 0$

La variation d'énergie interne d'un système lors d'un cycle est nulle .

Si P= Cte alors $dH = \delta Q_p \Rightarrow Q_p = H_f - H_i = \Delta H$

Si la réaction a lieu à V cte $\Rightarrow Q_v = \Delta U$

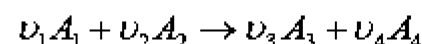
$Q_p = Q_v + \Delta \nu_{(g)} RT$

$\Delta H_f = \Delta H°_f$: Enthalpie standard de formation

ΔH_f (composés simples) = 0 (par convention)

exemple: $\Delta H_f (O_2) = 0$, $\Delta H_f (N_2) = 0$, $\Delta H_f (C_{(s)}) = 0$

Loi de HESS :

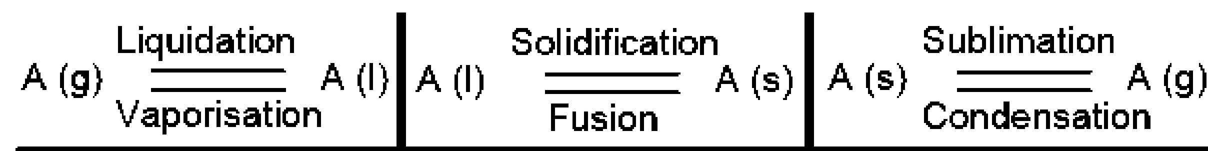


$$\upsilon_1 A_1 + \upsilon_2 A_2 \rightarrow \upsilon_3 A_3 + \upsilon_4 A_4$$

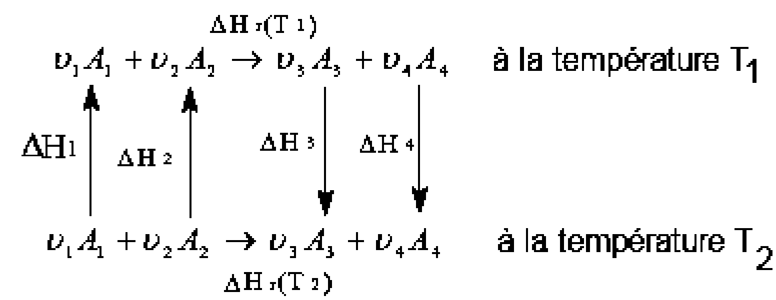
$\Delta H_r = \Sigma\, \Delta H_f$ (produits) - $\Sigma\, \Delta H_f$ (réactifs)

$\Delta H_r = \nu_3\, \Delta H_f (A_3) + \nu_4\, \Delta H_f (A_4) - \nu_1\, \Delta H_f (A_1) - \nu_2\, \Delta H_f (A_2)$

Chaleur latente de changement d'état : L



Influence de la Température sur les chaleurs de réaction :



On supposera que les constituants ne subissent pas de changement d'état.

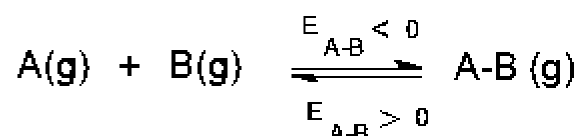
$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 =$

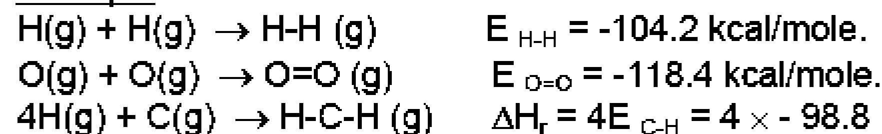
$$= \int_{T_2}^{T_1} \nu_1 Cp(A_1)dT + \int_{T_2}^{T_1} \nu_2 Cp(A_2)dT + \int_{T_1}^{T_2} \nu_3 Cp(A_3)dT + \int_{T_1}^{T_2} \nu_4 Cp(A_4)dT + \Delta H_r(T_1)$$

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left[\nu_3 Cp(A_3) + \nu_4 Cp(A_4) - \nu_1 Cp(A_1) - \nu_2 Cp(A_2)\right] dT$$

$$\Delta H_r(T2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \textit{Loi de KIRCHOFF}$$

Energie de liaison :

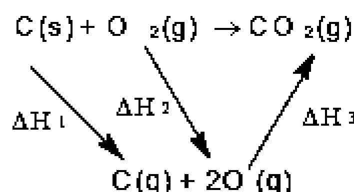



Exemple

$H(g) + H(g) \rightarrow H\text{-}H\ (g)$ $E_{H-H} = -104.2$ kcal/mole.

$O(g) + O(g) \rightarrow O{=}O\ (g)$ $E_{O=O} = -118.4$ kcal/mole.

$4H(g) + C(g) \rightarrow H\text{-}C\text{-}H\ (g)$ $\Delta H_r = 4E_{C-H} = 4 \times -98.8$



$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_f(C_{(g)}) - E_{O=O} - 2E_{C=O} \Rightarrow E_{C=O} = -172$ kcal/mole.

***calcule de ΔS et* Enthalpie libre G :**


$3H_2(g) + N_2(g) \Rightarrow 2NH_3(g)$

$\Delta S°_r = \sum S°(\text{produits}) - \sum S°(\text{réactifs})$

$S°_i$: entropie absolue du constituant i.

$S°_i = 0$ à 0 K par convention.

$\Delta S°_r = 2S°(NH_3) - 3S°(H_2) - S°(N_2)$.


$3H_2(g) + N_2(g) \Rightarrow 2NH_3(g)$

$\Delta S°_r = \sum S°(\text{produits}) - \sum S°(\text{réactifs})$

$S°_i$: entropie absolue du constituant i.

$S°_i = 0$ à 0 K par convention.

$\Delta S°_r = 2S°(NH_3) - 3S°(H_2) - S°(N_2)$.

$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$


$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \xrightarrow{\Delta G_r} \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

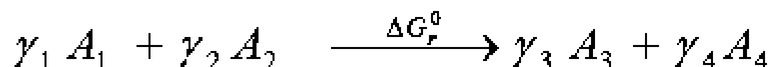
Si $\Delta Gr = 0 \Rightarrow$ réaction reversible $\Rightarrow$ équilibre

$\Delta S > 0 \rightarrow$ processus spontané

$\Delta S = 0 \rightarrow$ processus réversible (équilibre)

Si $\Delta G > 0$ la réaction est impossible de point de vue thermodynamique

Variation d'enthalpie libre standard d'une réaction chimique :


$$\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2 \xrightarrow{\Delta G_r^0} \gamma_3 A_3 + \gamma_4 A_4$$

$$\Delta G_r^0 = \gamma_3 \Delta G_f^0(A_3) + \gamma_4 \Delta G_f^0(A_4) - \gamma_1 \Delta G_f^0(A_1) - \gamma_2 \Delta G_f^0(A_2)$$

$\nu_i > 0 \rightarrow$ Produits

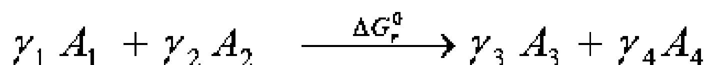
$\nu_i < 0 \rightarrow$ Réactifs

$$\Delta G_r^0 = \sum_i \gamma_i \Delta G_f^0$$

$\Delta G_f°$: enthalpie standard de formation d'une mole de constituant

$$\Delta G_r^0 = \sum \gamma_i \Delta G_f(\text{produits}) - \sum \gamma_f \Delta G_f(\text{réactifs})$$

EQUILIBRES CHIMIQUES :


$$\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2 \xrightarrow{\Delta G_r^0} \gamma_3 A_3 + \gamma_4 A_4$$

$$\Delta G_r = \Delta Gr° + RT\,Ln \frac{[A_3]^{\gamma_3} \times [A_4]^{\gamma_4}}{[A_1]^{\gamma_1} \times [A_2]^{\gamma_2}} \quad \text{réaction en solution}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r° + RT\,Ln \frac{P_3^{\gamma_3} \times P_4^{\gamma_4}}{P_1^{\gamma 1} \times P_2^{\gamma_2}} \quad \text{réaction en phase gazeuse}$$

à l'équilibre $\Delta G_r = 0$

$$\Delta G_r^0 = -RTLn \frac{P_3^{\gamma_3} \times P_4^{\gamma_4}}{P_1^{\gamma_1} \times P_2^{\gamma_2}} = -RT \quad LnKp$$

Relation entre kp et Kc :

$$k_p = \pi_i P_i^{\gamma i} ; P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT = [A_i] RT$$

$Kp = \pi_i([Ai].RT)^{\gamma i} = (\pi_i[Ai]^{\gamma i}) \times (RT)^{\Delta\gamma}$

$$k_p = k_c . (RT)^{\Delta\gamma}$$

$\Delta\gamma = \Sigma_{v\,(produits)} - \Sigma_{v\,(réactifs)}$

Si $\Delta\gamma = 0$, alors kp = kc

Constante d'équilibre relative aux fractions molaires x_i :

$$On\ a : PiV = n_i RT$$

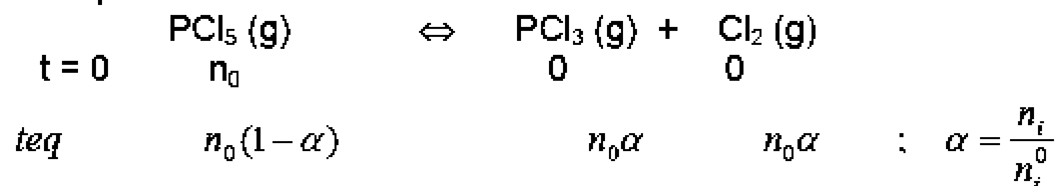
$$\Rightarrow \frac{Pi}{p} = \frac{n_i}{N} = x_i \Rightarrow Pi = x_i P$$

$k_p = \pi_i P_i^{\gamma i} = \pi_i (x_i)^{\gamma} \times P^{\Delta\gamma} = k_x \times P^{\Delta\delta} \Rightarrow k_x = k_p \times P^{-\Delta v}$

Coefficient de dissociation

$$\alpha = \frac{nombre\ de\ moles\ transformées}{nombre\ de\ moles\ initial}$$

exemples :

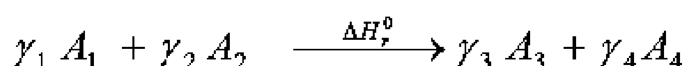


	$PCl_5\ (g)$	$\Leftrightarrow$	$PCl_3\ (g)$ +	$Cl_2\ (g)$	
t = 0	n_0		0	0	
teq	$n_0(1-\alpha)$		$n_0\alpha$	$n_0\alpha$	; $\alpha = \frac{n_i}{n_i^0}$

Loi de déplacement de l'équilibre : *Loi de Van t Hoff*

$$Loi\ de\ Van't\ Hoff \quad \left(\frac{d \ln k_p}{dT}\right)_{p\ cte} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

$$Si\ \Delta H_r^0 = Cte\ dans\ [T_1, T_2] \Rightarrow Ln \frac{Kp(T_2)}{Kp(T_1)} = \frac{\Delta H_r^0}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$



$$\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2 \xrightarrow{\Delta H_r^0} \gamma_3 A_3 + \gamma_4 A_4$$

$$Si\ \Delta H_r^0 \rangle 0\ , \left(\frac{d \ln k_p}{dT}\right)_{P_{cte}} \rangle 0 \Rightarrow Lnk_p \rangle 0\ donc\ k_p\ est\ fonction\ croissante\ de\ T$$